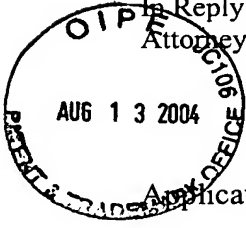


IFW

Application No. 10/807,092  
Paper Dated: March 23, 2004  
In Reply to USPTO Correspondence of N/A  
Attorney Docket No. 3274-040239

Customer No. 28289  
Confirmation No. 2540



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/807,092  
Applicants : Yasuyuki NAKAMURA et al.  
Filed : March 23, 2004  
Title : PAPER ADDITIVE COMPOSITION AND METHOD  
FOR PRODUCING PAPER USING THE SAME  
Art Unit : 1731

Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

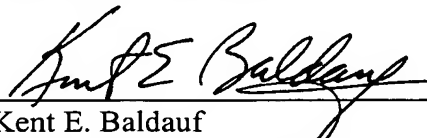
Sir:

Applicants claim priority to Japanese Patent Application Nos. 2003-80113, 2003-80114 and 2003-423434, which correspond to the above-identified United States patent application and which were filed in the Japanese Patent Office on March 24, 2003, March 24, 2003 and December 19, 2003, respectively. Certified copies of the priority documents are enclosed herewith. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

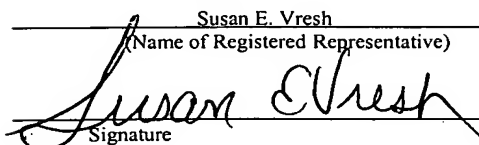
WEBB ZIESENHEIM LOGSDON  
ORKIN & HANSON, P.C.

By



Kent E. Baldauf  
Registration No. 25,826  
Attorney for Applicants  
700 Koppers Building  
436 Seventh Avenue  
Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818  
Telephone: 412-471-8815  
Facsimile: 412-471-4094  
E-mail: [webblaw@webblaw.com](mailto:webblaw@webblaw.com)

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on August 10, 2004.

Susan E. Vresh  
(Name of Registered Representative)  
  
Signature Date 8/10/04

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 3 ]

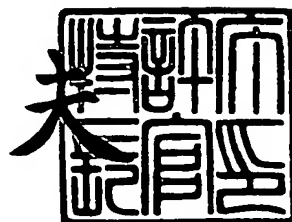
願            人            日 本 油 脂 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   4 月   1 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 9 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 NYU103

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 17/07

【発明の名称】 紙用添加剤及び紙の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市池尻 1 - 3 2 3 - 3

    【氏名】 中村 康行

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県西宮市東鳴尾町 1 - 1 - 1 3 - 3 0 5

    【氏名】 玉井 哲也

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県西宮市東鳴尾町 1 - 1 - 1 3 - 5 1 0

    【氏名】 浅倉 一巖

【特許出願人】

    【識別番号】 000004341

    【氏名又は名称】 日本油脂株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

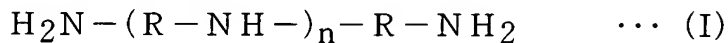
要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紙用添加剤及び紙の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)



(式中、R は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、n は 1 ～ 3 の整数を示す。)

で表されるポリアルキレンポリアミンに対し、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも 40 重量%含む炭素数 10 ～ 24 のカルボン酸を 1.5 ～ 2.5 倍モルの割合で反応させて得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比が 0.60 ～ 0.99 である化合物又はその塩からなる紙用添加剤。

【請求項 2】 請求項 1 記載の紙用添加剤を、パルプに対して 0.03 ～ 8 重量%添加することを特徴とする紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紙用添加剤及びそれを用いた紙の製造方法に関する。さらに詳しくは、各種の紙原料より得られる紙の嵩高性と柔軟性を向上させ得ると共に、抄紙系へ添加する際の取り扱いが容易であり、かつ抄紙工程中での起泡を増加させない紙用添加剤、及び該紙用添加剤を用いて嵩高性と柔軟性を向上させた紙を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、パルプ資源の不足及びこれに伴うパルプ価格の高騰、資源の有効利用や環境保護等の観点から、紙を製造する際の使用パルプ量を少なくし、種々の紙製品の坪量を下げる試みがなされている。これらに加え、紙製品の製造コストの低減や生産量の増大のため、さらには過積載による車の横転、積荷落下等の事故防止のためにも、紙の坪量を下げ軽量化することは重要課題となっている。しかしながら、坪量を低下させた薄い紙では、印刷したインクが裏側へ抜けるなどの問題が生じる。このような理由から、少ないパルプでも厚みのある嵩高な紙が望ま

れている。紙を嵩高にする方法としては、パルプに架橋剤を反応させる方法（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照）、合成繊維と混抄を行う方法（例えば、特許文献 3 参照）が開示されている。しかしながら、このような架橋パルプや合成繊維などを使用すると、紙のリサイクル性が困難になるのを免れない上、十分に紙を嵩高にすることができないなどの問題が生じる。

### 【0003】

また、架橋剤等を使用しないで、紙を嵩高にする方法が提案されている。例えば、ジ長鎖アルキル型四級アンモニウム塩を含有する添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 4 参照）、ジアルキル型四級アンモニウム塩及びグリセリンと水又は炭素数 4 以下の脂肪族アルコールを含有する添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 5 参照）、ラノリン及びラノリン誘導体を含有する添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 6 参照）、ポリアミド誘導体を含有する添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 7 参照）が開示されている。さらに、脂肪酸及び脂肪酸エステルのパリオキシアルキレン付加物よりなる添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 8 参照）、油脂又は糖アルコール系非イオン性界面活性剤を用いた添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 9 参照）、四級アンモニウム塩、アルキルアミン及びペタイン型両性界面活性剤と非イオン性界面活性剤とを併用した添加剤を使用する方法（例えば、特許文献 10 参照）が開示されている。しかしながら、これらの方法では十分な嵩高効果は得られていない。また、界面活性剤を使用していることから気泡性が高く、パルプスラリー中の泡が紙製品の穴になるなど、操業上に問題がある。このような気泡の問題に対しては 1 価アルコールにアルキレンオキシドを付加させたポリエーテル系消泡剤が使用されているが、消泡効果の持続性、廃水負荷の増大等の問題がある。一方、脂肪酸ポリアミドポリアミンよりなる添加剤を使用する方法が開示されている（例えば、特許文献 11 参照）。しかしながら、この方法で得られた紙は嵩高性が向上するが、起泡性の問題は改善されていない。

### 【0004】

また、昨今のコミック本やペーパーブックの急激な普及により紙の柔軟性が要求され、さらには最近の健康ブームも拍車をかけ、身近な衛生紙に対しても、柔

軟性や肌触りの向上などが要求されている。紙の柔軟性は、原料パルプの種類、抄紙後の紙の密度、紙中の含有率等の多くの因子が相互に関与して発現すると考えられている。一般に衛生紙といわれるトイレットペーパー、ティッシュペーパー等は、その用途から適度な柔軟性が要求されるため、これまでに多くの柔軟剤が開発されている。現在知られているものとしては、グリセリン、ポリエチレングリコール、尿素、パラフィン乳化物、第四級アンモニウム塩等が挙げられる。具体的には、吸湿性を有する塩類、多価アルコール及び糖類より得られる紙用吸湿剤（例えば、特許文献 1 2 参照）、脂肪酸エステル系の薬剤としてオレイン酸ポリエチレングリコールエステル及びフタル酸ジオレイルよりなる紙用柔軟剤（例えば、特許文献 1 3 参照）、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド化合物を使用した紙用柔軟剤（例えば、特許文献 1 4 参照）が開示されている。しかしながら、これらの薬剤では十分な柔軟性の向上効果は得られておらず、起泡性が高い。

以上のように、起泡による操業性の低下を引き起こすことなく、嵩高性及び柔軟性向上の要求を満たす薬剤は未だ提案されていないのが実状である。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【特許文献 1】

特開平 4 - 1 8 5 7 9 1 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 4 - 1 8 5 7 9 2 号公報

##### 【特許文献 3】

特開平 3 - 2 6 9 1 9 9 号公報

##### 【特許文献 4】

特開昭 6 3 - 1 6 5 5 9 7 号公報

##### 【特許文献 5】

特開平 4 - 1 0 0 9 9 5 号公報

##### 【特許文献 6】

特開昭 5 3 - 1 4 7 8 0 3 号公報

##### 【特許文献 7】

特開昭 5 1 - 3 8 6 0 0 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 11-200284 号公報

**【特許文献 9】**

特開平 11-200283 号公報

**【特許文献 10】**

特開平 11-269799 号公報

**【特許文献 11】**

特開 2002-275786 号公報

**【特許文献 12】**

特開平 5-156596 号公報

**【特許文献 13】**

特開昭 60-139897 号公報

**【特許文献 14】**

特表平 9-506683 号公報

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

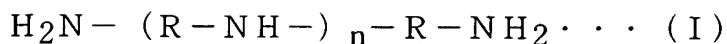
本発明は、このような状況下で、紙の嵩高性と柔軟性を向上させ得ると共に、パルプスラリー中で起泡性の低い紙用添加剤、及びそれを用いて嵩高性と柔軟性を向上させた紙を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のカルボン酸と特定のポリアルキレンポリアミンを反応させてなるアミン価を制御した化合物が、嵩高性と柔軟性の両方を良好に向上させるだけでなく、抄紙工程において起泡が少ないこと、すなわちパルプ繊維が任意の割合で水中に分散したパルプスラリー中でその添加による起泡が低く抑えられることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、(1) 一般式 (I)





(式中、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは1～3の整数を示す。)

で表されるポリアルキレンポリアミンに対し、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも40重量%含む炭素数10～24のカルボン酸を1.5～2.5倍モルの割合で反応させて得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比が0.60～0.99である化合物又はその塩からなる紙用添加剤、及び

(2) 上記(1)の紙用添加剤を、パルプに対して0.03～8重量%添加することを特徴とする紙の製造方法、  
を提供するものである。

### 【0008】

#### 【発明の実施の形態】

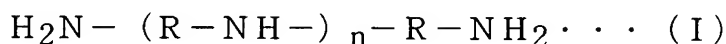
本発明の紙用添加剤は、原料として、カルボン酸とポリアルキレンポリアミンを用い、これらを反応させて得られた化合物又はその塩からなるものである。本発明においては、原料の一つである前記カルボン酸として、炭素数10～24のカルボン酸が用いられる。この炭素数10～24のカルボン酸は飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のいずれであってもよいし、直鎖状カルボン酸、分岐鎖を有するカルボン酸のいずれであってもよいが、後述のように必須成分として、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を、特定の割合以上含むことが必要である。炭素数10～24のカルボン酸の例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ペヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸等の一種又は二種以上の混合物や、ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸等の天然油脂由来の混合脂肪酸及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中で炭素数12～22のカルボン酸が好ましく、特に炭素数14～18のカルボン酸が好ましい。炭素数が10未満のカルボン酸では嵩高性及び柔軟性向上効果が低く、炭素数が24を超えるカルボン酸では得られる添加剤の取り扱いが困難となる。

## 【0009】

本発明においては、前記カルボン酸として、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも40重量%含むものが用いられる。これにより、得られる添加剤の取り扱いが容易になるとともに、嵩高性及び柔軟性も向上する。さらに不飽和カルボン酸を原料に含有する紙用添加剤は、パルプ繊維が任意の割合で水中に分散してなるパルプスラリー中で、その添加による起泡を低く抑えることができる。不飽和カルボン酸を40～100重量%含む天然の混合脂肪酸としては、大豆油脂肪酸、パーム油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸等が挙げられる。より好ましくは、大豆油脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸である。

## 【0010】

一方、もう一つの原料であるポリアルキレンポリアミンとしては、一般式 (I)



で表される化合物が用いられる。

前記一般式 (I) において、Rは炭素数1～4のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ブチレン基が挙げられ、一種又は二種以上を用いることができる。好ましいRはエチレン基である。アルキレン基の炭素数が4を超える場合は取り扱いが困難になる。nは1～3の整数である。すなわち本発明における一般式 (I) で示される化合物は、分子中に少なくとも3つのアミノ基を有するポリアルキレンポリアミンである。このような化合物は嵩高性及び柔軟性向上効果が優れている。

## 【0011】

前記カルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させて得られる化合物については、使用するカルボン酸の量は、一般式 (I) で示される化合物に対して、1.5～2.5倍モルであり、好ましくは1.8～2.2倍モルである。この量が1.5倍モル未満の場合は、十分な嵩高性及び柔軟性が得られないし、2.5倍モルを超える場合は化合物の取り扱いが困難になる。

前記カルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させた場合、酸価が仕込み時の理論酸価の 10% 以下になるまではカルボン酸がアミノ基と反応するアミド化反応が優先的に起こり、全アミン価に対する三級アミン価の比率が 0 ~ 0.4 である化合物が得られる。しかし、酸価が仕込み時の理論酸価の 10% 以下になった時点以降は反応時間に対する酸価の減少が小さくなるため、通常のアミド化反応ではこの段階で反応を終了する。そしてこの段階から更に反応を進めると、アミド化合物のアミド基とアミノ基が脱水縮合し、三級アミンを有する化合物が生成され、全アミン価に対する三級アミンの比率が 0.4 以上である化合物が得られる。本発明の三級アミン価/全アミン価比が 0.60 ~ 0.99 である化合物は、仕込み時の理論酸価の 10% 以下になった段階の酸価から、さらにその 75% 以下にまで酸価が下がるまで反応を進めることによって得られるものである。アミド化合物のアミド基とアミノ基を脱水縮合させる方法は、特に限定されるものではないが、アミド化合物生成後に減圧反応を行うことや更に高温での反応を行うことなどにより達成できる。本発明におけるカルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させて得られる化合物の三級アミン価/全アミン価比は、0.60 ~ 0.99 であり、好ましくは 0.70 ~ 0.99 である。この値が 0.60 未満ではパルプスラリー中での起泡性が高くなり、また取り扱いが困難になる。

#### 【0012】

前記カルボン酸と一般式 (I) で示されるポリアルキレンポリアミンを反応させて得られる化合物は、そのまま紙用添加剤として使用することができるが、無機酸あるいは有機酸で中和して塩として使用すると、取り扱いがさらに容易になり、添加剤として使用しやすくなる。この際使用する無機酸としては、塩酸、硫酸、炭酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。また、有機酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、イタコン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、クエン酸、ヒドロキシ安息香酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ吉草酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、タウリン、スルファミン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。これらの中では有機酸が好ましく

、その中でも蟻酸、酢酸及び乳酸が特に好ましい。

塩として使用する場合の酸の量は、得られた化合物の全アミン価を測り、使用する条件によって決定するが、全アミン価と当量の無機酸又は有機酸を添加して化合物の塩とすることが好ましい。

#### 【0013】

次に、本発明の紙の製造方法においては、このようにして得られた本発明の紙用添加剤を、原料パルプに対して、0.03～8重量%の割合で添加する。この際、該紙用添加剤は、水とパルプが共存するいずれの工程でも使用することができる。特に、抄紙工程中において、パルプスラリーに均一に添加できる場所が好ましい。ここで添加量が、0.03重量%未満では嵩高性及び柔軟性向上効果が小さい場合があり、また8重量%を超えても、使用量に見合った嵩高性及び柔軟性向上は得られず、むしろ紙のコストアップにつながり経済的に不利となる。好ましい添加量は0.1～4重量%の範囲である。

前記原料パルプとしては、例えば化学パルプ（針葉樹若しくは広葉樹の晒し又は未晒しクラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ（新聞、雑誌古紙等）などを単独又は任意の割合で混合したものを選択することができる。

#### 【0014】

また、本発明の紙の製造方法においては、本発明の紙用添加剤と共に、製紙工程において一般的に使用される各種添加剤、例えばポリアクリルアミド、植物グァム等の紙力増強剤、アルキルケテンダイマー、ロジン等のサイズ剤、ポリエチレンイミン、カチオン化ポリマー等の濾水性・歩留り向上剤、硫酸バンド、塩化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ラテックス等の内添助剤を併用することも可能である。さらに、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等の添加剤も用途に応じて併用することができる。

さらに、本発明の紙の製造方法においては、本発明の添加剤は、長網抄紙機、ツインワイヤー機、ヤンキー機等のあらゆる抄紙機で 사용할ことができ、ミキシングテスト、マシンチェスト、種箱等の工程でパルプスラリーに添加する内部添加でも、また抄紙されたパルプシートに塗工するサイズプレス、ゲートロール

等の外部添加でも使用することができる。

### 【0015】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、合成例で用いた大豆油脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸の脂肪酸組成（重量％）は、下記の通りである。

大豆油脂肪酸：パルミチン酸（11.6％）、ステアリン酸（4.2％）、オレイン酸（33.3％）、リノール酸（42.2％）、リノレン酸（7.2％）、その他（1.5％）

オレイン酸：パルミチン酸（2.0％）、ステアリン酸（1.5％）、パルミトレイン酸（2.0％）、オレイン酸（91.0％）、リノール酸（2.0％）、その他（1.5％）

エルカ酸：ステアリン酸（0.4％）、リノール酸（0.4％）、リノレン酸（2.7％）、アラキン酸（0.4％）、ベヘン酸（1.0％）、エルカ酸（90.4％）、リグノセリン酸（2.0％）、その他（2.7％）

#### 合成例 1

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた500mL容量の4つ口フラスコに、大豆油脂肪酸283.0g（1モル）を仕込み、窒素雰囲気下、90℃まで攪拌しながら昇温し、ジエチレントリアミン51.5g（0.5モル）を仕込み、水を系外へ除去しながら180℃で3時間反応を行った。この時の酸価（ $AV_1$ ）は価6.6であり、仕込み時の理論酸価（ $AV_0$ ）に対する比率は3.9%であった。全アミン価は92.1、三級アミン価は29.6であり、三級アミン価／全アミン価比は0.32であった。さらに、180℃、1.3kPaの条件下で5時間の減圧反応を行い、酸価（ $AV_2$ ）が3.2（ $AV_2/AV_1=48.5\%$ ）であり、全アミン価が91.1、三級アミン価が82.1（三級アミン価／全アミン価比0.90）の化合物を得た。

次に1L容量のビーカーに、得られた化合物60g、その全アミン価に対して当モルの酢酸5.9g及びイオン交換水534.1gを仕込み、攪拌して分散させ、10重量％濃度の第1表に示す紙用添加剤分散液A600gを調製した。

合成例 2 ～ 9 及び 1 3 ～ 1 7

第 1 表に示す化合物を用いて合成例 1 と同様に合成を行い、添加剤分散液 B ～ I 及び M ～ Q を調製した。

合成例 1 0 ～ 1 2 及び 1 8

第 1 表に示す化合物を用い、減圧による脱水反応を 1 時間とした以外は、合成例 1 と同様に合成を行い、添加剤分散液 J ～ L 及び R を調製した。

合成例 1 9 ～ 2 2

第 1 表に示す化合物を用い、減圧による脱水反応を行わないこと以外は、合成例 1 と同様に合成を行い、添加剤分散液 S ～ V を調製した。

【 0 0 1 6 】

【表 1】

第1表

合成例	分散液記号	カルボン酸	式(1)で示される化合物	モル比 <sup>(1)</sup>	全アミン価	三級アミン値	三級アミン価/全アミン価	塩
1	A	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.0	91.1	82.1	0.90	酢酸
2	B	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.0	89.1	78.3	0.88	—
3	C	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	1.7	127.6	78.1	0.61	酢酸
4	D	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.4	52.6	46.4	0.88	酢酸
5	E	オレイン酸	トリエチレントetraミン	2.0	149.7	94.3	0.63	塩酸
6	F	エルカ酸	テトラエチレンペンタミン	2.0	213.3	140.8	0.66	酢酸
7	G	イソステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	93.6	87.0	0.93	酢酸
8	H	リシノール酸	ジエチレントリアミン	2.0	90.9	82.7	0.91	酢酸
9	I	大豆油脂肪酸/ステアリン酸(5/5) <sup>(1)</sup>	ジエチレントリアミン	2.0	83.2	79.1	0.95	酢酸
10	J	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.0	93.2	59.6	0.64	酢酸
11	K	イソステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	94.1	61.2	0.65	酢酸
12	L	リシノール酸	ジエチレントリアミン	2.0	92.3	59.1	0.64	酢酸
13	M	オクタール酸	ジエチレントリアミン	2.0	89.6	75.9	0.85	酢酸
14	N	ステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	88.5	78.6	0.89	酢酸
15	O	大豆油脂肪酸/ステアリン酸(7/3) <sup>(1)</sup>	ジエチレントリアミン	2.0	89.5	75.7	0.85	酢酸
16	P	大豆油脂肪酸	エチレンジアミン	2.0	8.6	5.4	0.63	—
17	Q	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	1.3	147.8	77.4	0.52	酢酸
18	R	ステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	90.9	59.1	0.65	酢酸
19	S	大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.0	94.5	48.2	0.51	酢酸
20	T	イソステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	95.9	33.6	0.35	酢酸
21	U	リシノール酸	ジエチレントリアミン	2.0	93.1	38.2	0.41	酢酸
22	V	ステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	92.1	43.3	0.47	酢酸

i) カルボン酸の一般式(1)で示される化合物に対するモル比

ii), iii) カルボン酸の重量比

## 【0017】

## 実施例 1

## (1) 嵩高性

水道水 1 L と L B K P (広葉樹晒パルプ) 50.0 g を 2 L 容量の離解機 (熊谷理研 (株) 製「パルパー」) 中に仕込み、15 分間離解を行い、L B K P パルプスラリーを得た。さらに、300 mL 容量のビーカー中、水道水で 15 重量% パルプスラリーを調製した。得られた L B K P パルプスラリー 80 g に対して、第 1 表に示す添加剤分散液 A 0.12 g (添加剤対パルプ重量 1.0%) を添加し、300 mL 容量のビーカー中、径 4.5 cm のタービン羽根により、250 rpm にて 2 分間攪拌した。その後、シートマシン (安田精機 (株) 製「T A P P I スタンダードシートマシン」) により坪量約  $60 \text{ g/m}^2$  となるように抄紙し、プレス機 (安田精機 (株) 製ドライヤー) により  $105^\circ\text{C}$  にて 80 秒間乾燥し、試験紙を得た。試験紙の評価は坪量と厚さから算出した密度により行った。坪量は J I S P 8124 に従って求め、厚さは得られた試験紙を 4 枚重ね合わせ、J I S 式紙厚測定機 (シチズン時計 (株) 製「M E I - 10」) により異なる 10 箇所の厚さを測定し、その平均値により求めた。なお、嵩高性はブランクに対する密度の低下率で評価した。密度が小さくなるほど嵩高性が良好であり、第 2 表に示すブランク (比較例 11) を 100% とした場合の密度を用いて下記の基準で評価を行った。

○： 密度 95.0% 未満 効果良好

×： 密度 95.0% 以上 効果低い

結果を第 2 表に示す。

## 【0018】

## (2) 柔軟性

添加剤分散液を添加しないこと以外は、前記 (1) の嵩高性の測定における抄紙と同様の方法で抄紙した坪量  $20 \text{ g/m}^2$  の紙に、添加剤分散液 A を、対パルプ 1.0 重量% となるようにハンドスプレーにて均一に噴霧し、 $105^\circ\text{C}$  にて 20 秒間でドラムドライヤー乾燥を行い、試験紙を準備した。この試験紙を 5 枚一組とし、十分に石鹸洗浄した両手で触ることによって、柔軟性の官能評価を行っ



た。その結果を第2表に示す。評価は第3表に示す内容の5段階で行い、評価者10人の平均値を評価値とした。

### 【0019】

#### (3) 起泡性

起泡性試験1：フローテーターを用いた試験

L B K P 10.5 g を水道水 2089.5 g と共に離解して0.5重量%パルプスラリー 2100 g を調製し、水浴中で25℃に保温した。これに10重量%炭酸カルシウム懸濁液を対パルプ50重量%、及び紙用添加剤分散液Aを、添加剤対パルプ1.0重量%になるように添加して均一になるまで攪拌した。これを泡掻き取り用の邪魔板をはずした京大式フローテーター（（有）太田機械製作所製 浮選試験機）中で5分間攪拌し、この際に発生する泡の高さを測定した。結果を第2表に示す。

#### 実施例2

嵩高性の測定に用いた添加剤添加量を0.5重量%とした以外は実施例1と同様に行った。

#### 実施例3

嵩高性の測定に用いた添加剤添加量を5.0重量%とした以外は実施例1と同様に行った。

#### 実施例4～14及び比較例1～10

添加剤分散液を第1表に示すB～Vとした以外は実施例1と同様に行った。

#### 比較例11

添加剤分散液を添加しないこと以外は実施例1と同様に行った。

### 【0020】

【表 2】

第2表

	分散液記号	嵩高性				柔軟性	起泡性試験1	
		添加量(対 ハル比重 量%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	対ブランク%	評価		泡高さ (mm)	評価
1	A	1.0	0.374	85.7	○	5	15	○
2	A	0.5	0.400	91.7	○	4	10	○
3	A	5.0	0.371	85.2	○	5	45	○
4	B	1.0	0.391	89.7	○	5	10	○
5	C	1.0	0.402	92.2	○	4	50	○
6	D	1.0	0.379	87.0	○	5	40	○
7	E	1.0	0.375	86.1	○	4	10	○
8	F	1.0	0.385	88.4	○	5	25	○
9	G	1.0	0.372	85.4	○	5	5	○
10	H	1.0	0.378	86.7	○	5	5	○
11	I	1.0	0.379	87.0	○	4	40	○
12	J	1.0	0.377	86.5	○	5	60	○
13	K	1.0	0.383	87.9	○	5	50	○
14	L	1.0	0.387	88.8	○	5	55	○
比較例	M	1.0	0.425	97.4	×	2	45	○
	N	1.0	0.386	91.5	○	3	150	×
	O	1.0	0.388	88.9	○	3	80	×
	P	1.0	0.416	95.3	×	3	55	○
	Q	1.0	0.380	87.1	○	5	95	×
	R	1.0	0.384	90.8	○	3	140	×
	S	1.0	0.386	88.6	○	5	90	×
	T	1.0	0.392	89.9	○	5	95	×
	U	1.0	0.383	87.8	○	3	75	×
	V	1.0	0.404	92.6	○	3	155	×
11	-	-	0.436	100	×	2	0	○

【0021】

【表 3】

第3表	
評価値	柔軟性
1	硬い
2	柔軟剤未使用と同程度
3	やや柔らかい
4	柔らかい
5	非常に柔らかい

## 【0022】

比較例 1 は、アルキル鎖長が短いために嵩高性及び柔軟性が十分に向上しない。比較例 2、3 及び 6 は、原料カルボン酸中の不飽和又は分岐のカルボン酸の含有率が小さいために嵩高性及び柔軟性が十分に向上せず起泡性が高い。比較例 4 は、アミン価が小さく三級アミンが十分に生成していないために嵩高性及び柔軟性が十分に向上しない。比較例 5 は、カルボン酸の一般式 (1) で示される化合物に対するモル比が小さいために嵩高性が十分に向上しない。比較例 7～9 は、三級アミン価／全アミン価比が小さいために起泡性が高い。比較例 10 は、原料カルボン酸中の不飽和又は分岐のカルボン酸の含有率が小さく、かつ三級アミン価／全アミン価比が小さいために、嵩高性及び柔軟性が十分に向上せず起泡性が高い。

次に、添加剤分散液 A、G、H、J～L、N、R～V について、下記のスクリー管を用いた起泡性試験 2 を行った。その結果を第 4 表及び図 1～図 4 に示す。

## 【0023】

<起泡性試験 2：スクリー管を用いた試験>

市販ろ紙 13.5 g を水道水 1486.5 g とともに離解して 0.9 重量% パルプスラリー 1500 g を調製した。このパルプスラリー 40 g に 10 重量% 炭酸カルシウム懸濁液 0.2 g 及び各添加剤分散液 3.6 g を添加して均一になるまで攪拌し、水浴中で 25℃ に保温した。これを 100 mL 容量スクリー管に注いで蓋をし、手振りで 20 秒間振とうした際の泡高さを測定した。また、パルプスラリーを水道水とした以外は同様の方法で泡高さを測定した。

## 【0024】

【表 4】

第4表

カルボン酸	一般式(1)で示される化合物	モル比	分散液記号	三級アミン価/ 全アミン価	泡高さ(起泡性試験2)(mm)		図
					パルプ 0重量%	パルプ 0.9重量%	
大豆油脂肪酸	ジエチレントリアミン	2.0	S	0.51	16	8	図1
			C	0.61	16	2	
			A	0.90	14	0	
イソステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	T	0.35	16	9	図2
			K	0.65	15	1	
			G	0.93	15	0	
リシノール酸	ジエチレントリアミン	2.0	U	0.41	18	10	図3
			L	0.64	17	2	
			H	0.91	16	1	
ステアリン酸	ジエチレントリアミン	2.0	V	0.47	10	9	図4
			R	0.65	9	7	
			N	0.89	8	6	

【0025】

図1、2及び3に示すように大豆油脂肪酸、イソステアリン酸及びリシノール酸と一般式(1)で示される化合物との反応物は、三級アミン価/全アミン価比が0.60以上であると、水道水中においては起泡性がわずかに低くなるに過ぎ

ないが、パルプスラリー中においては起泡性が著しく低くなる。また、第2表の実施例1、7、8及び10～12に示すように、フローテーターを用いた試験でも起泡性が低い。

一方、図4に示すように、ステアリン酸と一般式(1)で示される化合物との反応物は、三級アミン価／全アミン価比が0.60以上であっても、パルプスラリー中でわずかに起泡性が高くなるに過ぎない。また、第2表の比較例2及び6に示すように、フローテーターを用いた試験でも起泡性が高い。

本発明の紙用添加剤は、第2表の実施例1～14に示すように、嵩高性及び柔軟性向上効果が高いことが分かる。また、抄紙工程中において起泡性が低く、優れた性能を有していることが分かる。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明の紙用添加剤は、紙の嵩高性及び柔軟性を向上させることができる。また、本発明の紙の製造方法によれば、抄紙工程中に本薬剤添加による起泡を最小限に抑え、嵩高性及び柔軟性に優れた紙を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

大豆油脂肪酸とジエチレントリアミンをモル比2：1で反応させて得られた化合物における、三級アミン価／全アミン価比と泡高さとの関係の例を示すグラフである。

##### 【図2】

インステアリン酸とジエチレントリアミンをモル比2：1で反応させて得られた化合物における、三級アミン価／全アミン価比と泡高さとの関係の例を示すグラフである。

##### 【図3】

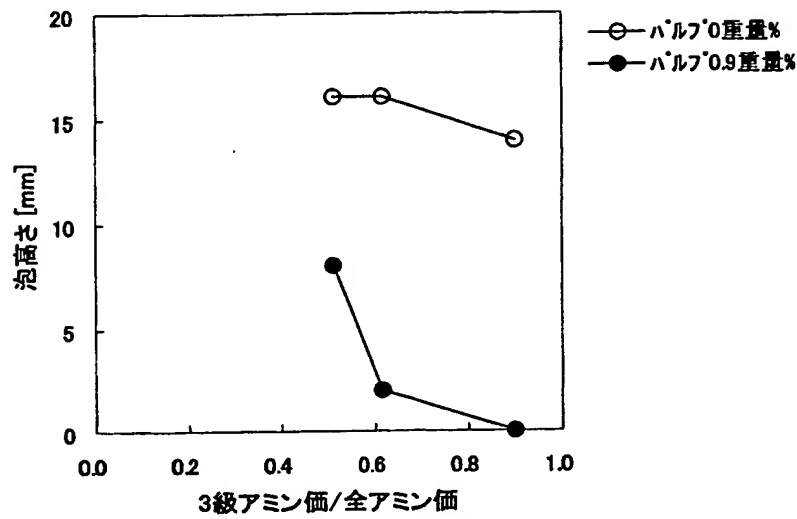
リシノール酸とジエチレントリアミンをモル比モル比2：1で反応させて得られた化合物における、三級アミン価／全アミン価比と泡高さとの関係の例を示すグラフである。

##### 【図4】

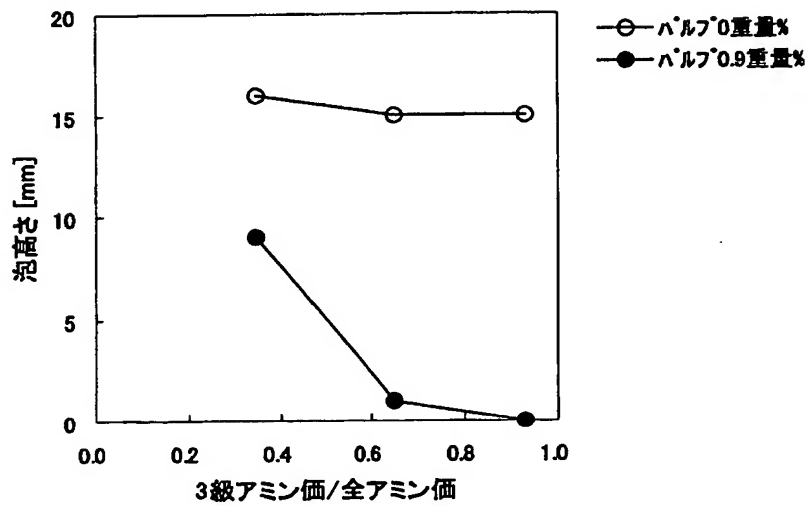
ステアリン酸とジエチレントリアミンをモル比 2 : 1 で反応させて得られた化合物における、三級アミン価／全アミン価比と泡高さとの関係の例を示すグラフである。

【書類名】 図面

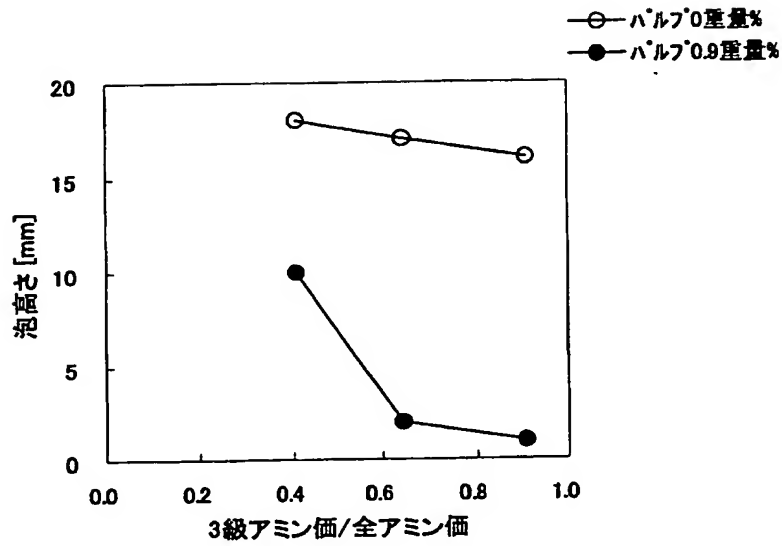
【図 1】



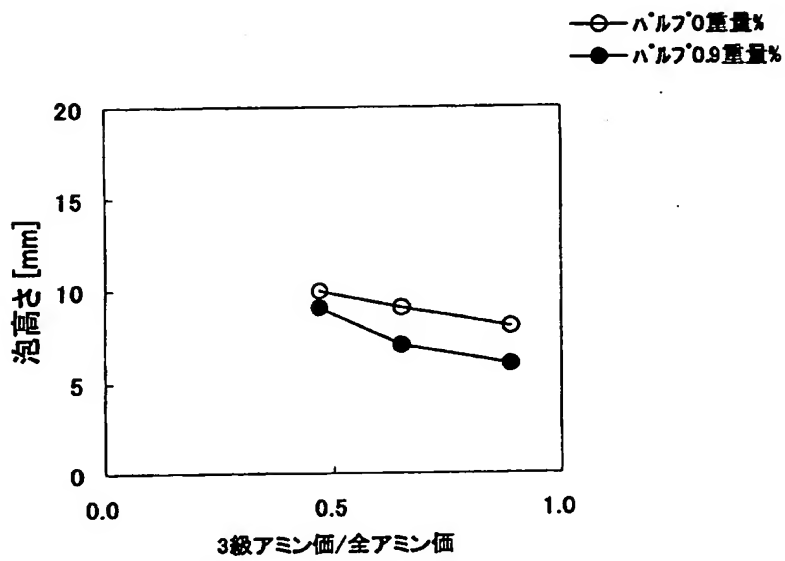
【図 2】



【図 3】



【図 4】



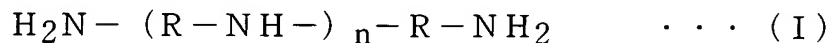


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紙の嵩高性と柔軟性を向上させ得ると共に、パルプスラリー中で起泡性の低い紙用添加剤、及びそれを用いて嵩高性と柔軟性を向上させた紙を効率良く製造する方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)



(式中、Rは炭素数1～4のアルキレン基、nは1～3の整数を示す。)

で表されるポリアルキレンポリアミンに対し、不飽和結合及び／又は分岐鎖を有するカルボン酸を少なくとも40重量%含む炭素数10～24のカルボン酸を1.5～2.5倍モルの割合で反応させて得られ、かつ三級アミン価／全アミン価比が0.60～0.99である化合物又はその塩からなる紙用添加剤、及び前記紙用添加剤を、パルプに対して0.03～8重量%添加する紙の製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 1 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 1 月 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号

氏 名

日本油脂株式会社